

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>6</sup>  
C10M 101/02

(45) 공고일자 2005년03월16일  
(11) 등록번호 10-0476400  
(24) 등록일자 2005년03월03일

(21) 출원번호	10-1999-7004665	(65) 공개번호	10-2000-0057272
(22) 출원일자	1999년05월26일	(43) 공개일자	2000년09월15일
번역문 제출일자	1999년05월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1997/004173	(87) 국제공개번호	WO 1998/23710
국제출원일자	1997년11월17일	국제공개일자	1998년06월04일

(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 중국, 대한민국, 미국, 싱가포르, 인도네시아,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장	96/316094	1996년11월27일	일본(JP)
	96/316095	1996년11월27일	일본(JP)

(73) 특허권자 이데미쓰 고산 가부시카가이사  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3쵸메 1반 1고

(72) 발명자 나가오사토시  
일본지바켄299-02소데가우라시가미이주미1280반치  
한다도요카주  
일본지바켄299-02소데가우라시가미이주미1280반치

(74) 대리인 김창세

참조문헌 : 없음

(54) 냉동기용 윤활유 조성물 및 이 조성물을 사용하는 윤활방법

발명자

지명인

본 발명은 냉동기용 윤활유 조성물 및 윤활방법에 관한 것이고, 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매를 사용하는 냉동기용 윤활유 조성물 및 상기 조성물을 사용하는 윤활방법에 관한 것이다.

배경 기술

일반적으로, 냉동기, 예컨대 압축기, 응축기, 팽창밸브 및 증발기를 포함하는 압축형 냉동기의 압축식 냉동 사이클은, 냉매와 기유(lubrication base oil)의 혼합액체가 이의 밀폐된 시스템내에서 순환하는 구조로 이루어져 있다. 이러한 압축형 냉동기에서는 냉매로서 종래에 디클로로디플루오로메탄(R-12), 클로로디플루오로메탄(R-22) 등이 많은 경우 사용되고, 또한 기유로서 각종 광유 및 합성유가 사용되어 왔다. 그러나, 상기 R-12, R-22 등의 클로로플루오로카본은 성층권내에 존재하는 오존층의 파괴와 같은 환경 오염을 발생시키는 위험을 내포하고 있으므로, 최근 세계적으로 이의 사용에 대한 규제가 보다 엄격해지고 있다. 이 때문에, 신규한 냉매로서 수소-함유 플루오로 화합물, 예컨대 하이드로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본이 주목받고 있다. 이러한 수소-함유 플루오로 화합물, 특히 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(R-134a)으로 대표되는 하이드로플루오로카본은 오존층을 파괴시키지 않지만, 대기중에 오래 잔존하여 지구 온난화에 영향을 미칠 수 있으므로, 최근 이러한 문제점을 해결할 수 있는 자연계 냉매로서 다양한 탄화수소, 특히 탄소수 1 내지 8의 탄화수소가 연구되어 왔다.

그러나, 이러한 탄화수소를 냉매로서 사용한 압축형 냉동기에 종래에 일반적으로 사용된 광유 또는 알킬벤젠으로부터 제조된 기유를 사용하는 경우, 냉매는 기유내에 완전히 용해되어 기유의 점도를 감소시킨다. 이로 인해, 윤활성능이 부족하여 내마모성이 불충분해지거나, 냉매의 순환 시스템에 사용된 밀봉재를 열화시켜 시스템의 밀봉성이 불량스럽게 되거나, 장기간 동안 안정하게 냉동기를 사용할 수 없게 될 수 있다. 특히, 팽창밸브로서 모세관을 사용하는 경우, 밀봉성 감소의 정도가 점점 심해져 간다.

본 발명은 상기 관점에서 이루어진 것으로, 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매를 사용하는 압축식 냉동기용, 즉 냉동사이클용의 윤활유로서 우수한 성능을 갖고, 그 결과 기기의 마모를 감소시키면서도 장기간 동안 안정하게 사용할 수 있고, 냉동효율을 더욱 향상시킬 수 있는 냉동기용 윤활유 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 사용하는 윤활방법을 제공하는 것이다.

## 발명의 개시

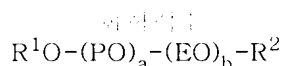
본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 특정의 성상 또는 조성을 갖는 탄화수소 화합물을 기유로서 사용함으로써, 본 발명의 목적을 효과적으로 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은

(1) (A) 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매, 및 (B) 비방향족 불포화도가 10% 이하이고, 100℃에서의 동점도가 5mm<sup>2</sup>/s 이상인 탄화수소 화합물로 형성된 기유로 이루어진 것을 특징으로 하는 냉동기용 윤활유 조성물,

(2) (A) 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매, 및 (C) 하기 화학식 I로 표시되고, 하기 수학식 1, 2 및 3으로부터 선택된 식을 만족시키며, 100℃에서의 동점도가 5 내지 200mm<sup>2</sup>/s인 폴리알킬렌 글리콜 유도체를 주성분으로 하는 기유로 이루어진 것을 특징으로 하는 냉동기용 윤활유 조성물, 또는

(3) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 냉동기용 윤활유 조성물을 사용하는 압축형 냉동기의 윤활방법이다:



상기 식에서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 아실기이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

PO는 옥시프로필렌기이고,

EO는 옥시에틸렌기이고,

a 및 b는 각각 0 이상의 정수이지만, 단 2 ≤ a + b ≤ 80을 만족시키고;

1) R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 둘다 수소 원자인 경우, 하기 수학식 1을 만족시키고,

2) R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>중 어느 하나만 수소 원자인 경우, 하기 수학식 2를 만족시키고,

3) R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 둘다 수소 원자가 아닌 경우, 하기 수학식 3을 만족시킨다:

[상기 식에서,

X는 분자중의 PO의 몰 분율로서, a/(a + b)이고,

Y는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>의 탄소수의 합이다].

## 도면의 간단한 설명

도 1은 압축기, 응축기, 팽창밸브 및 증발기를 포함하는 압축식 냉동 사이클의 흐름도이다. 도 1에서, 부호 1은 압축기를, 부호 2는 응축기를, 부호 3은 팽창밸브를, 부호 4는 증발기를 나타낸다.

본 발명의 실시예를 설명한다.

하기에 본 발명의 실시형태를 기술한다.

본원의 제 1 발명의 냉동기용 윤활유 조성물은 (A) 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매, 및 (B) 비방향족 불포화도가 10% 이하이고, 100℃에서의 동점도가 5mm<sup>2</sup>/s 이상인 탄화수소 화합물을 주성분으로 하는 기유로 이루어진 것을 특징으로 한다.

본 발명에서, (A) 냉매의 주성분인 탄화수소의 탄소수는 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 3 내지 5이다. 탄소수 9 이상의 탄화수소는 비점이 지나치게 높게 되어 냉매의 성능을 감소시킨다. 본 발명의 탄화수소의 예로는 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 사이클로프로판, 프로필렌, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄 및 이소펜탄 등이 있지만 이에 한정되지는 않는다. 이들 탄화수소는 단독으로 사용되거나 2종 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 본 발명의 냉매는 전술한 탄화수소를 주성분으로 함유지만, 통상적으로 70중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상이 상기 탄화수소로 이루어진다. 따라서, 본 발명은 70중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상의 상기 탄화수소, 및 30중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하의 다른 냉매, 예컨대 R-134a 등의 하이드로플루오로카본, 에테르 또는 CO<sub>2</sub>와 같은 종래의 냉매를 혼합하여 냉매로서 사용할 수 있다. "다른 냉매"의 양이 30중량%를 초과하는 경우, 지구의 온난화 등에 대한 영향을 감소시킬 수 없게 된다.

본 발명에서, 기유(B)의 주성분인 탄화수소 화합물의 비방향족 불포화도는, 탄화수소 분자내의 전체 탄소-탄소 결합중에서 방향족 부위에서 유래하지 않은 탄소-탄소 불포화 결합의 비율이고, 하기 식으로부터 계산된다. 계산에 사용된 각 값은 NMR(핵자기 공명) 방법에 의해 측정될 수 있다:

비방향족 불포화도(%) = [(분자내의 방향족기에서 유래하지 않은 불포화 결합수)/(분자내의 전체 탄소-탄소 결합수)] × 100

본 발명에서, 상기 불포화도의 값은 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 보다 바람직하게는 1% 이하, 특히 바람직하게는 0.1% 이하이다. 불포화도가 10%를 초과하면 슬러지(sludge) 발생의 원인이 되고 모세관이 막히는 원인이 된다.

또한, 본 발명의 기유(B)의 100℃에서의 동점도는 5mm<sup>2</sup>/s 이상, 바람직하게는 10mm<sup>2</sup>/s 이상, 보다 바람직하게는 20 내지 500mm<sup>2</sup>/s이다. 상기 동점도가 5mm<sup>2</sup>/s 미만으로 사용되면, 냉동기의 밀봉성이 감소할 수 있거나 윤활성능이 감소할 수 있다.

이러한 기유로서 각종의 기유를 사용할 수 있지만, 고도로 정제된 광유, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌 또는 폴리-α-올레핀을 사용하며, 상기의 비방향족 불포화도 및 동점도는 특정의 범위내의 것이 바람직하다.

고도로 정제된 광유의 예는 파라핀계 원유, 중간기계 원유 또는 나프텐기계 원유를 상압증류하거나 상압증류의 잔사유를 감압증류하여 수득된 유출유를 통상적인 방법에 따라 정제함으로써 수득된 정제유; 정제한 후 추가로 심하게 탈납처리를 수행함으로써 수득된 심탈납유(深脫蠟油); 수소화처리에 의해 수득된 수소화처리유 등일 수 있다. 상기 정제 방법으로는 (a) 수소화처리, (b) 탈납처리(용매 탈납 및 수소화 탈납처리), (c) 용제추출처리, (d) 알칼리 증류 또는 황산 세정처리, (e) 백토(clay) 처리 등이 있다. 이들 정제 방법은 단독으로 또는 적당하게 조합하여 사용한다. 또한, 동일한 처리를 복수의 단계로 분할하여 반복적으로 수행하는 방법도 유효하다. 이의 예로는 1) 유출유를 수소화처리하는 방법, 2) 유출유를 수소화처리한 후 알칼리 증류 또는 황산 세정처리를 수행하는 방법, 3) 유출유를 수소화처리한 후, 탈납처리하는 방법, 4) 유출유를 용제추출처리한 후 수소화처리하는 방법, 5) 유출유를 2단계 혹은 3단계 수소화처리하거나, 상기 처리 후 알칼리 증류 또는 황산 세정처리하는 방법, 6) 상기 1) 내지 5)의 임의의 처리 후 추가의 탈납처리로 심하게 탈납처리하는 방법 등이 있다. 여기서, 탈납처리는 혹독한 조건하의 용제 탈납처리, 제올라이트 촉매를 사용하는 집축 탈납처리 등이 있다. 상기의 방법중, 본 발명에 사용되는 고도로 정제된 광유로서는, 심탈납유가 저온 유동성, 저온시 납 석출의 부재 등의 면에서 바람직하다.

고도로 정제된 광유는 상기 종류중 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 2종 이상을 혼합하는 경우, 각각의 고도로 정제된 광유의 동점도는 전술한 특정의 범위내에 속하는 것이 바람직하지만, 혼합 후의 고도로 정제된 광유의 동점도가 전술한 특정의 범위내에 속한다면, 이러한 혼합물 또한 사용될 수 있다.

또한, 알킬벤젠으로서는 종래에 냉동기유 등에 사용되고 있는 알킬벤젠중 어느 것이라도 사용할 수 있지만, 본 발명에서는 종래의 것보다 고점도의 알킬벤젠이 사용된다.

이러한 고점도의 알킬벤젠의 예로는 모노알킬벤젠, 디알킬벤젠 및 트리알킬벤젠과 같은, 1 또는 2개 이상의 알킬기가 치환된 알킬벤젠으로, 각각의 알킬기의 총 탄소수가 20 이상인 알킬벤젠이 있다. 이들중에서도 2개 이상의 알킬기를 갖는 알킬벤젠으로, 각각의 알킬기의 총 탄소수가 20 이상인 알킬벤젠이 열안정성 면에서 바람직하다.

알킬벤젠은 상기중 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 2종 이상을 혼합하는 경우, 각각의 알킬벤젠의 동점도는 전술한 특정의 범위내에 속하는 것이 바람직하지만, 혼합 후의 알킬벤젠의 동점도가 전술한 특정의 범위내에 속하는 경우, 이러한 혼합물 또한 사용될 수 있다.

또한, 알킬나프탈렌은 2 또는 3개의 알킬기가 나프탈렌 고리상에 치환된 알킬나프탈렌, 특히, 이의 알킬기의 총 탄소수가 20 이상인 알킬나프탈렌이 열안정성 면에서 바람직하게 사용된다.

본 발명에서, 알킬나프탈렌은 상기 중 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 2종 이상이 혼합되면, 각각의 알킬나프탈렌의 동점도는 전술한 특징의 범위내에 속하는 것이 바람직하지만, 혼합 후의 알킬나프탈렌의 동점도가 전술한 특징의 범위내에 속하는 경우, 이러한 혼합물 또한 사용될 수 있다.

또한, 폴리- $\alpha$ -올레핀은 열안정성, 냉동기의 밀봉특성, 윤활성능 등의 면에 볼 때 탄소수 8 내지 18의  $\alpha$ -올레핀 중 합체가 바람직하고, 특히 1-도데센, 1-데센, 또는 1-옥텐의 중합체가 바람직하다. 본 발명에서, 폴리- $\alpha$ -올레핀으로는 이의 수소화처리물이 열안정성 면에서 특히 바람직하게 사용된다.

폴리- $\alpha$ -올레핀은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 2종 이상이 혼합되면, 각각의 폴리- $\alpha$ -올레핀의 동점도는 전술한 특징의 범위내에 속하는 것이 바람직하지만, 혼합 후의 폴리- $\alpha$ -올레핀의 동점도가 전술한 특징의 범위내에 속하는 경우, 이러한 혼합물 또한 사용될 수 있다.

본 발명의 기유는 전술한 고도로 정제된 광유, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌 및 폴리- $\alpha$ -올레핀 중 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 2종 이상을 혼합하는 경우, 각각의 성분의 동점도는 전술한 특징의 범위내에 속하는 것이 바람직하지만, 혼합 후의 기유의 동점도가 전술한 특징의 범위내에 속하는 경우, 이러한 혼합물 또한 사용될 수 있다.

본 발명에서는 상기 기유 중, 가격 및 정제도에 따라 불포화도가 조절될 수 있다는 면에 볼 때 고도로 정제된 광유가 특히 바람직하다.

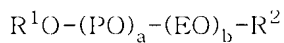
본원의 제 1 발명은 (A) 성분의 냉매 대 (B) 성분의 기유의 비율, 즉 (A) 성분/(B) 성분의 중량비가 99/1 내지 10/90인 것이 바람직하고, 95/5 내지 30/70인 것이 보다 바람직하다. (A) 성분의 양이 10/90보다 적으면 냉동능력이 감소하며, 또한 99/1보다 많으면 윤활성능이 감소한다.

본원의 제 2 발명의 냉동기용 윤활유 조성물은 (A) 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매, 및 (C) 100°C에서의 동점도가 5mm<sup>2</sup>/s 이상인 폴리알킬렌 글리콜 유도체를 포함하는 기유로 이루어진 것을 특징으로 한다.

여기서, 본 발명의 (A) 성분인 냉매는 본원의 제 1 발명에 대한 설명에서 이미 언급되었다.

본 발명에서, (C) 성분의 기유는 하기 화학식 I로 표시되고, 하기 수학식 1, 2 및 3으로부터 선택되는 식을 만족시키는 폴리알킬렌 글리콜 유도체가 사용된다:

화학식 I



상기 식에서,

$R^1$  및  $R^2$ 는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 아실기이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

PO는 옥시프로필렌기이고,

EO는 옥시에틸렌기이고,

a 및 b는 각각 0 이상의 정수이지만, 단  $2 \leq a+b \leq 80$ 을 만족시키고;

1)  $R^1$  및  $R^2$ 가 둘다 수소 원자인 경우, 하기 수학식 1을 만족시키고,

2)  $R^1$  및  $R^2$  중 어느 하나만 수소 원자인 경우, 하기 수학식 2를 만족시키고,

3)  $R^1$  및  $R^2$ 가 둘다 수소 원자가 아닌 경우, 하기 수학식 3을 만족시킨다:

수학식 1

$$1 \leq 10X \leq 8$$

수학식 2

$$1 \leq 10X + Y/4 \leq 9$$

수학식 3

$$3 \leq 10X + Y \leq 10$$

[상기 식에서,

X는 분자중의 PO의 몰 분율로서,  $a/(a+b)$ 이고,

Y는  $R^1$  및  $R^2$ 의 탄소수의 합이다].

상기 화학식 I에서,  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시되는 알킬기의 탄소수는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6이다. 상기 알킬기의 탄소수가 10을 초과하면, 기유와 냉매인 탄화수소의 상용성이 매우 높아져서 탄화수소가 임의의 비율로 완전히 용해된다. 상기 알킬기는 선형이거나 분지형이거나 환형일 수 있다. 상기 알킬기의 구체적인 예는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 다양한 부틸기, 다양한 펜틸기, 다양한 헥실기, 다양한 헵틸기, 다양한 옥틸기, 다양한 노닐기, 다양한 데실기, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기를 포함한다.

또한,  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시되는 아실기의 탄소수는 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 6이다. 아실기의 탄소수가 10을 초과하면, 기유와 냉매인 탄화수소의 상용성이 매우 높아져서 탄화수소가 임의의 비율로 완전히 용해된다. 아실기의 알킬기 부분은 선형이거나 분지형이거나 환형일 수 있다. 상기 아실기의 알킬기 부분의 구체적인 예로는 상기 알킬기의 구체적인 예로서 언급한 탄소수 1 내지 9의 다양한 알킬기를 동일하게 들 수 있다.

상기 화학식 I의 반복 단위, 즉 PO 및 EO는 블록체 또는 랜덤체일 수 있다.

본원의 제 2 발명의 기유는 전술한 수학식 1, 2 및 3으로부터 선택되는 식을 만족시켜야 한다. 수학식 1에서  $10X \leq 8$ 을, 수학식 2에서  $10X + Y/4 \leq 9$ 를, 수학식 3에서  $10X + Y \leq 10$ 을 충족시키지 못하는 경우, 기유가 냉매인 탄화수소내에 완전하게 용해되어 바람직하지 않다. 또한, 수학식 1에서  $1 \leq 10X$ 를, 수학식 2에서  $1 \leq 10X + Y/4$ 를, 수학식 3에서  $3 \leq 10X + Y$ 를 충족시키지 못하는 경우, 기유와 냉매인 탄화수소의 상용성이 감소되어 상 분리를 발생시킨다. 기유와 냉매인 탄화수소의 상용성 변을 고려하면, 하기 수학식 4, 5 및 6으로부터 선택된 식인 것이 바람직하다;

- 1)  $R^1$  및  $R^2$ 가 둘다 수소 원자인 경우, 하기 수학식 4를 만족시키고,
- 2)  $R^1$  및  $R^2$ 중 어느 하나만 수소 원자인 경우, 하기 수학식 5를 만족시키고,
- 3)  $R^1$  및  $R^2$ 가 둘다 수소 원자가 아닌 경우, 하기 수학식 6을 만족시킨다.

본 발명의 (C) 성분인 기유는 100℃에서의 동점도가 5 내지 200mm<sup>2</sup>/s, 바람직하게는 9 내지 100mm<sup>2</sup>/s이다. 상기 동점도가 5mm<sup>2</sup>/s 미만이면, 냉동기의 냉동 사이클 부분의 밀봉성이 감소하고, 추가로 윤활성능이 또한 감소하게 되어 바람직하지 않다. 반면, 200mm<sup>2</sup>/s를 초과하면, 저온시 점성 저항이 증가하고, 토크(torque)가 증가하여, 냉동기가 가동하기 어려워진다.

본 발명의 기유로서, 전술한 폴리알킬렌 글리콜 유도체가 단독으로 또는 2종 이상 조합되어 사용될 수 있다.

본원의 제 2 발명에서, (A) 성분의 냉매 대 (C) 성분의 기유의 비율, 즉 (A) 성분/(C) 성분의 중량비는 99/1 내지 10/90인 것이 바람직하고, 95/5 내지 30/70인 것이 보다 바람직하다. (A) 성분의 양이 10/90보다 적으면 냉동능력이 감소하는 경우가 있으며, 또한 99/1보다 많으면 윤활성능이 감소하는 경우가 있다.

본원의 제 1 발명 또는 제 2 발명의 냉동기용 윤활유 조성물은 필요에 따라 공지된 다양한 첨가제, 예컨대 인산 에스테르(예: 트리크레실 포스페이트(TCP)) 및 아인산 에스테르(예: 트리스(노닐페닐)포스파이트)와 같은 극압첨가제; 폐놀계 또는 아민계 산화 방지제; 안정화제(예: 페닐 글리시딜 에테르, 사이클로헥센 옥사이드 및 에폭실화된 대두유); 구리 탈활성화제(예: 벤조트리아졸 및 이의 유도체); 및 소포제(예: 실리콘 오일 및 불소화된 실리콘 오일)를 선택적으로 포함한다. 추가로, 내하중 첨가제, 염소 보조제, 청정 분산제, 점도지수 향상제, 유성제, 방청제, 부식 방지제, 유동점 강하제 등이 또한 필요에 따라 첨가될 수 있다. 이들 첨가제는 통상적으로 본 발명의 조성물의 총량에 대해 0.5 내지 10중량%로 혼입된다.

본원의 제 3 발명은, 제 1 발명 또는 제 2 발명의 냉동기용 윤활유 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 압축형 냉동기의 윤활방법이다.

본원의 제 1 발명 또는 제 2 발명의 냉동기용 윤활유 조성물은 다양한 냉동기에 사용할 수 있다. 특히, 압축형 냉동기의 압축식 냉동 사이클에 적합하고, 도 1에 도시된 압축기, 응축기, 팽창 밸브 및 증발기를 포함하는 통상적인 압축식 냉동 사이클에 바람직하게 적용된다.

본 발명을 실시예에 의해 보다 구체적으로 기술할 것이지만, 본 발명은 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

### [실시예 1 내지 7 및 비교예 1 및 2]

#### (1) 냉동기용 윤활유 조성물

물비 1:1의 프로판-이소부탄 혼합물로 구성된 냉매 70중량% 및 표 1에 제시된 성상의 기유 30중량%를 각각 혼합하여, 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 및 2의 냉동기용 윤활유 조성물을 제조하였다. 이러한 냉동기용 윤활유 조성물을 사용하여 하기 방법으로 실제 사용하는 장치를 시험하여 이의 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 제시한다.

#### (2) 압축식 냉동 사이클의 방식

냉동기로서, 통상의 압축기, 응축기, 팽창 밸브 및 증발기를 포함하는 압축식 냉동 사이클을 사용하였다. 이 중에서, 팽창 밸브는 모세관 유형의 것을 사용하였다.

#### (3) 실제 사용하는 장치를 사용한 시험

출력 100W의 상기 냉동기에, 상기에서 제조된 냉동기용 윤활유 조성물을 충전하고, 하기 조건하에 1년 동안 계속적으로 냉동시험을 실행하였다.

#### (운행상황)

흡입 온도: 0℃

배출 온도: 100℃

응축기의 출구 온도: 10℃

#### (평가 방법)

운행상태에 기능 이상이 발생된 시점에서 운행을 정지하고, 각각의 부분을 관찰하여 이의 원인을 조사하였다.

표 1.

	기유	동점도(mm <sup>2</sup> /s)(100℃)	불포화도(%)	상태
실시예 1	광유 1 <sup>*1</sup>	22	0.1 이하	이상없음
실시예 2	광유 2 <sup>*2</sup>	10	0.1 이하	이상없음
실시예 3	광유 3 <sup>*3</sup>	5	0.1 이하	이상없음
실시예 4	광유 4 <sup>*4</sup>	25	7	소량의 슬러리 발생
실시예 5	알킬벤젠 <sup>*5</sup>	15	0.1 이하	이상없음
실시예 6	알킬나프탈렌 <sup>*6</sup>	21	0.1 이하	이상없음
실시예 7	폴리- $\alpha$ -올레핀 <sup>*7</sup>	20	0.1 이하	이상없음
비교예 1	광유 5 <sup>*8</sup>	3	0.1 이하	소부(seizure) 발생
비교예 2	광유 6 <sup>*9</sup>	25	13	모세관이 막힘

\*1은 파라핀계 광유를 심하게 탈납처리하고 수소화처리한 기유이고,  
 \*2는 파라핀계 광유를 심하게 탈납처리하고 수소화처리한 기유이고,  
 \*3은 파라핀계 광유를 심하게 탈납처리하고 수소화처리한 기유이고,  
 \*4는 파라핀계 광유를 용제처리한 기유이고,  
 \*5는 알킬벤젠을 수소화처리하고 백토처리한 기유이고,  
 \*6은 알킬나프탈렌을 수소화처리하고 백토처리한 기유이고,  
 \*7은 1-데센 중합체를 수소화처리한 기유이고,  
 \*8은 파라핀계 광유를 심하게 탈납처리하고 수소화처리한 기유이고,  
 \*9는 나프탈렌계 광유를 용제처리한 기유이다.

### [실시예 8 내지 12 및 비교예 3 내지 5]

표 2에 제시된 성상의 폴리알킬렌 글리콜 유도체(PO 및 EO의 랜덤 공중합체)를 제조하고, 각각 이하에 제시된 방법에 따라 n-펜탄 용해량을 측정하였다. 결과를 표 3에 제시하였다.

### [n-펜탄 용해량(20℃)]

시료유 20g을 유리 비이커에 채취하고, 교반하면서 n-펜탄을 소량씩 첨가하고, 액체가 흐려지는 지점을 종점으로 하였다. 용해량은 하기 식으로부터 계산하였다:

$$\text{용해량(중량\%)} = [\text{n-펜탄(g)}] / [\text{오일(g)} + \text{n-펜탄(g)}] \times 100$$

표 2.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	a	b	동점도(mm <sup>2</sup> /s)(100℃)
실시예 8	수소	수소	10.0	10.0	11.0
실시예 9	수소	수소	16.0	7.0	13.3
실시예 10	메틸기	수소	14.0	6.0	11.0
실시예 11	메틸기	메틸기	18.0	8.0	16.2
실시예 12	메틸기	메틸기	22.0	22.0	30.5
비교예 3	수소	수소	17.0	0	10.5
비교예 4	수소	수소	20.0	0	12.6
비교예 5	메틸기	메틸기	26.0	0	15.3

표 3.

	X	Y	사용한 수학식	수학식의 값	n-펜탄 용해량
실시예 8	0.50	0	1	5.0	11.0
실시예 9	0.70	0	1	7.0	13.3
실시예 10	0.70	1	2	7.25	11.0
실시예 11	0.69	2	3	8.9	16.2
실시예 12	0.50	2	3	7.0	30.5
비교예 3	1.00	0	1	10.0	10.5
비교예 4	1.00	1	2	10.25	12.6
비교예 5	1.00	2	3	12.0	15.3

#### 실시예 8의 제조 방법

본 발명에 의하면, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매를 사용한 압축식 냉동 사이클을 효율적으로 운할시킬 수 있고, 그 결과 내압축식 냉동기내의 마모를 감소시키고, 밀봉성을 개선시키고, 장기간의 운전 안정성을 개선시키고, 냉동 효율을 개선시킬 수 있는 냉동기용 윤활유 조성물 및 상기 조성물을 사용하는 윤활방법을 제공할 수 있다.

#### 실시예 9의 제조 방법

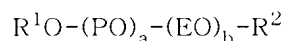
#### 청구항 1.

(A) 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매, 및 (B) 비방향족 불포화도가 10% 이하이고, 100℃에서의 동점도가 5mm<sup>2</sup>/s 이상인 탄화수소 화합물로 형성된 기유(lubrication base oil)로 이루어진 것을 특징으로 하는 냉동기용 윤활유 조성물.

#### 청구항 2.

(A) 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매, 및 (C) 하기 화학식 I로 표시되고, 하기 수학식 1, 2 및 3 으로부터 선택된 식을 만족시키고, 100℃에서의 동점도가 5 내지 200mm<sup>2</sup>/s인 폴리알킬렌 글리콜 유도체를 주성분으로 하는 기유로 이루어진 것을 특징으로 하는 냉동기용 윤활유 조성물:

화학식 I



상기 식에서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 아실기이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

PO는 옥시프로필렌기이고,

EO는 옥시에틸렌기이고,

a 및 b는 각각 0 이상의 정수이지만, 단  $2 \leq a+b \leq 80$ 을 만족시키고;

1)  $R^1$  및  $R^2$ 가 둘다 수소 원자인 경우, 하기 수학식 1을 만족시키고,

2)  $R^1$  및  $R^2$ 중 어느 하나만 수소 원자인 경우, 하기 수학식 2를 만족시키고,

3)  $R^1$  및  $R^2$ 가 둘다 수소 원자가 아닌 경우, 하기 수학식 3을 만족시킨다:

수학식 1

$$1 \leq 10X \leq 8$$

수학식 2

$$1 \leq 10X + Y/4 \leq 9$$

수학식 3

$$3 \leq 10X + Y \leq 10$$

[상기 식에서,

X는 분자중의 PO의 몰 분율로서,  $a/(a+b)$ 이고,

Y는  $R^1$  및  $R^2$ 의 탄소수의 합이다].

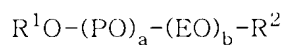
### 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 냉동기유 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 압축형 냉동기의 운환방법.

또한

(A) 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매, 및 (B) 비방향족 불포화도가 10% 이하이고, 100℃에서의 동점도가 5mm<sup>2</sup>/s 이상인 탄화수소 화합물, 또는 하기 화학식 I로 표시되고, 또한 3개의 특정한 수학식으로부터 선택된 하나의 식을 만족시키며, 100℃에서의 동점도가 5 내지 200mm<sup>2</sup>/s인 폴리알킬렌 글리콜 유도체로 형성된 기유로 이루어진 윤활유 조성물은, 탄화수소를 주성분으로 하는 냉매를 사용한 압축식 냉동 사이클에서 효율적으로 운환을 수행할 수 있고, 그 결과 내마모성, 안정성, 윤활성능 및 밀봉성을 향상시킬 수 있고, 냉동 효율을 향상시킬 수 있다:

화학식 I



상기 식에서,

$R^1$  및  $R^2$ 는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 아실기이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

PO는 옥시프로필렌기이고,

EO는 옥시에틸렌기이고,

a 및 b는  $2 \leq a+b \leq 80$ 을 만족시키는 0을 포함하는 정수이다.

다음과

도 1



[001]

[002]

